

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年12月8日 (08.12.2005)

PCT

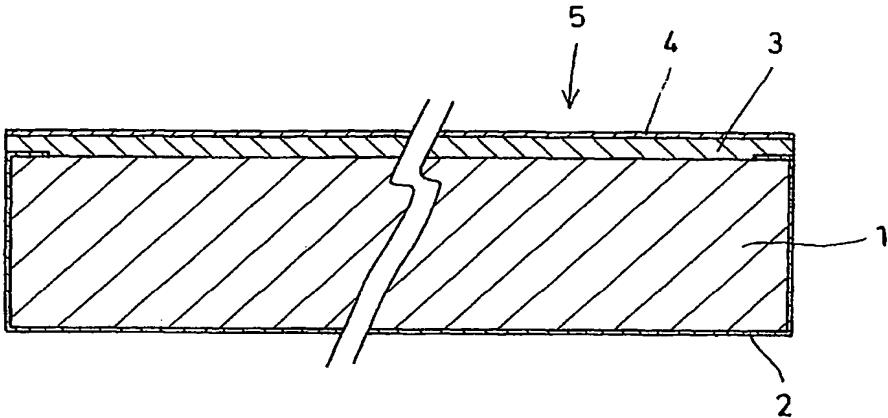
(10)国際公開番号
WO 2005/117166 A1

- (51)国際特許分類: H01M 4/02, 4/66, 10/40
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/007877
- (22)国際出願日: 2004年5月31日 (31.05.2004)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 太田 進啓 (OTA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内
- Hyogo (JP). 奥田 伸之 (OKUDA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 植木 宏行 (UEKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 井原 寛彦 (IHARA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (74)代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

/続葉有/

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(54)発明の名称: リチウム二次電池負極部材およびリチウム二次電池



(57) Abstract: A negative electrode material for a lithium secondary cell in which cycle characteristics and safety are enhanced by suppressing dendrite growth caused by reaction of lithium metal with an organic electrolyte during charge/discharge operation. A base for a lithium secondary cell negative electrode (5) where a lithium metal film (3) is formed on a base material and an inorganic solid electrolyte membrane (4) is formed thereon is made of an electric insulator such as a polyethylene film (1). One having an electric insulator layer provided on the interface between a metal base and a lithium metal film may also be used as the base.

(57)要約: 充放電時にリチウム金属が有機電解液と反応して生じるデンドライト成長を抑制してサイクル特性と安全性を高めたリチウム二次電池用の負極部材を提供する。 基材上にリチウム金属膜3を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜4を形成したリチウム二次電池負極部材5の基材を、ポリエチレンフィルム1等の電気的絶縁体で形成した。金属基材とリチウム金属膜の界面に電気的絶縁体層を設けたものを基材として使用してもよい。

WO 2005/117166 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

リチウム二次電池負極部材およびリチウム二次電池

技術分野

- 5 この発明は、高安全性かつ高容量でサイクル特性に優れたりチウム二次電池の負極部材およびそれを用いたりチウム二次電池に関するものである。

背景技術

リチウムイオン二次電池の体積及び重量容量密度を向上させることを目的として、従来のグラファイト内へのリチウムイオンのインターラーニングを利用する方法ではなく、リチウム金属の状態で負極電極に蓄積する方法が検討されているが、この方法は、リチウム金属と有機電解液が反応し、充放電時にリチウムが樹枝状晶となって析出するデンドライト成長が起こり、そのために負極の利用効率が低下してサイクル寿命が短くなるほか、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性がある。

このデンドライト成長を抑えるための手法として、リチウム金属の表面にポリマー膜やフッ化物膜、炭酸化合物膜、酸化物膜、酸窒化物膜、硫化物膜等の固体電解質膜を形成することが従来検討されており、U.S. 5, 314, 765 (claim 1参照)、U.S. 6, 025, 094 (claim 1および4参照)、特開2000-340257 (請求項6および7参照)、特開2002-329524 (請求項1および9参照)にこれらの膜が開示されている。

リチウム金属層は、単位体積および重量当たりの電池容量を上げる目的から、その厚みを20μm以下、好ましくは5μm程度に抑える必要があるが、この厚み領域になるとリチウムの自立箔では機械的強度が弱すぎて使用できず、従って、強度のある銅箔等の集電体を基材にしてその上にリチウム箔を貼り合わせること、あるいは蒸着法等の気相堆積法で基材上にリチウム金属層を形成することが必要になる。

従来、リチウムイオン二次電池の負極の基材には、銅箔等の電気伝導体が使用されている。

一方、リチウム金属上に固体電解質膜を形成してデンドライト成長を抑制する手法においては、負極の作製過程やハンドリング工程などにおいて加水分解性の強いリチウム金属層および硫化物系固体電解質の部分的劣化が起こる可能性があり、固体電解質膜による被覆効果が発揮されなくなることが想定される。そのような事態が起こると、劣化部において固体電解質膜を破壊してデンドライト成長が起り、サイクル寿命の低下を招く。また、基材に電気伝導性の材質を使用している場合には負極に電子が供給され続けるため、その部分で充放電が集中する可能性が高くなる。さらには、デンドライト成長の進行により正極との内部短絡を引き起し、最終的には爆発に至る危険性を有している。

10

発明の開示

この発明は、かかる不具合を解消してリチウム二次電池用負極部材のサイクル特性と安全性を高めることを課題としている。

発明者等は、基材として電気的絶縁体を使用することにより、基材上にリチウム金属膜と固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材におけるデンドライトの集中的成長の技術的課題が解決されることを見いだした。特に、基材として有機高分子材料を使用することによりデンドライト成長の抑制効果を高めることができる。

また、金属基材上に電気的絶縁体層を設けてこれを基材とする構造でも同一課題を解決することができる。金属基材は、銅、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニウムの何れであってもよい。また、電気的絶縁体層は有機高分子材料をコーティングして形成されるものでよく、この場合、基材のベースとなる部分が金属箔であるので負極の機械的強度も十分に確保することができる。

有機高分子材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリビニールが通常使用されるが、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、またはポリカーボネートでもよく、これ等を使用しても発明の目的を達成することができる。

この発明の負極部材は、これらの絶縁性基材上に形成したリチウム金属層を負極活性物質として働かせ、同時に集電体としても機能させる。

これにより、不足の事態が生じて固体電解質膜の性能が低下し、局所的なデンダライト成長が発生しても、その部分のリチウム金属が消耗すれば自動的に電子の供給が停止し、その部位で集中的な充放電が繰り返される危険性がなくなる。

この発明においては、かかる負極部材を使用したリチウム二次電池も併せて提供
5 する。

図面の簡単な説明

図1は、この発明の負極部材の一例を示す断面図である。

図2は、負極部材の他の実施形態を示す断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

[実施例1]

厚さ $100\mu\text{m}$ 、直径 30mm のポリエチレンフィルムを基材にして、図1に示すようにそのポリエチレンフィルム1の裏面全面と側面と上面の周辺部の約 0.5 mm 幅の領域に蒸着法により銅薄膜2を $0.1\mu\text{m}$ 厚に形成した。
15

そして、引き続き、上面全面に蒸着法でリチウム金属膜3を形成した。このリチウム金属膜3の膜厚は $5\mu\text{m}$ であった。膜厚の測定は触針式段差計を用いて行った。さらに、リチウム金属膜3上に、リチウム(Li)－リン(P)－イオウ(S)組成の固体電解質膜4を蒸着法により $0.5\mu\text{m}$ 厚に形成して負極部材5とした。なお、固体電解質膜4は分析の結果、Li 34原子%、P 14原子%、S 52原子%組成の非晶質体であった。
20

正極は、活物質となる LiCoO_2 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。活物質層は、厚みが $100\mu\text{m}$ 、容量密度が 3 mAh (ミリアンペア・時)
25 / cm^2 、総容量 21 mAh であった。また、正極の直径は 30 mm であった。

露点 -80°C 以下のアルゴンガス雰囲気下で、前述の負極部材5、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極部材をコイン型セル内に設置し、さらにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合液に電解塩として1モル%のLiPF₆を溶解させた有機電解液を滴下してリチウム二次電池を100個作製した。

次に、この試作品について充放電のサイクル試験を行った。このサイクル試験は、
10 mA定電流、充電4.2V、放電3.0Vの条件で実施した。そのサイクル試
験の結果（寿命）を表1に試料No. 1として示す。この結果から判るように、試
料No. 1は500サイクル後も100個すべてが内部短絡を起こしていない。ま
た、容量の低下も見られず、良品の歩留りは100%であった。

充放電サイクル試験後、コインセルを分解して負極を取り出し、その負極につ
いて走査型電子顕微鏡（SEM）による観察とエネルギー分散X線分析（EDX）を行
った。その結果、95個のリチウム二次電池負極についてはリチウム金属のデン
ドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されていることが確認され
た。

また、残りの5個の電池負極については、固体電解質膜が部分的に破壊され、局
所的にデンドライト成長が起きていることが観察されたが、初期段階でそのデン
ドライト成長が停止して発生部位は負極の表面近傍に限られていた。

[実施例2]

15 図2に示すように、厚さ10μm、直径30mmの銅箔6の上面に、上面の周辺
部0.5mm幅の部分を残してポリプロピレン膜7をキャスティング法で1μm厚
にマスク形成した。

引き続き、上面全面に蒸着法によりリチウム金属膜3を形成した。このリチウム
金属膜3の膜厚は5μmであった。膜厚の測定は触針式段差計を用いて行った。
20 さらに、リチウム金属膜3上に、リチウム(Li)−リン(P)−イオウ(S)組成
の固体電解質膜4を蒸着法により0.2μm厚に形成して負極部材5Aとした。な
お、固体電解質膜4は分析の結果、Li 34原子%、P 14原子%、S 52原子%
組成の非晶質体であった。

正極は、活物質となるLiCoO₂粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及び
25 ポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製
した。活物質層は、厚みが100μm、容量密度が3mA h(ミリアンペア・時)
/cm²、総容量21mA hであった。また、正極の直径は30mmであった。

露点−80°C以下のアルゴンガス雰囲気下で、前述の負極部材5A、セパレータ
(多孔質ポリマー薄膜)、及び正極部材をコイン型セル内に設置し、さらにエ

チレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合液に電解塩として1モル%のLiPF₆を溶解させた有機電解液を滴下してリチウム二次電池を100個作製した。

その後、この試作品について充放電のサイクル試験を行った。サイクル試験の条件は実施例1と同じく、10mA定電流、充電4.2V、放電3.0Vとした。そのサイクル試験の結果を表1に試料No.2として示す。この結果から判るように、試料No.2は500サイクル後も100個すべてが内部短絡を起こしていない。

また、容量の低下も見られず、良品の歩留りは100%であった。

充放電サイクル試験後、実施例1と同様にコインセルを分解して負極を取り出し、その負極について走査型電子顕微鏡(SEM)による観察とエネルギー分散X線分析(EDX)を行った。その結果、95個のリチウム二次電池負極についてはリチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されていることが確認された。

また、残りの5個の電池負極については、固体電解質膜が部分的に破壊され、局所的にデンドライト成長が起きていることが観察されたが、初期段階でそのデンドライト成長が停止して発生部位は負極の表面近傍に限られていた。

[実施例3]

実施例1と同様の構成で、基材材質を変えた電池を各100個作製し、得られた電池(試料No.3~9)のサイクル特性を実施例1と同じ方法で調査した。その結果を表1に示す。

この試料No.3~9も良品歩留りは全て100%であった。

表 1

試料	負 極 基 材		試験結果 良品歩留り (%)
	基材材質	同厚み (μm)	
No. 1	ポリエチレン	100	100
No. 2	銅／ポリプロピレン	10／1	100
No. 3	ポリエチレンテレフタート (商品名；テトロン)	10	100
No. 4	芳香族ポリアミド (商品名；N o m e x)	10	100
No. 5	ポリアミド(商品名；N y l o n)	10	100
No. 6	芳香族ポリイミド	5	100
No. 7	ポリエチレンオキシド	10	100
No. 8	ポリウレタン	15	100
No. 9	ポリカーボネート	10	100

〔比較例 1〕

- 比較試験として、実施例 1 と同様の構成で基材として圧延銅箔を用い、その上に
 5 リチウム金属膜と固体電解質膜を形成した部材を負極とするリチウム二次電池を
 100 個作製し、実施例 1 と同じ条件で充放電のサイクル試験を行った。
 その結果、97 個の電池がほぼ 300～500 サイクルにて電圧上昇によりサイ
 クルが停止した。また、残り 3 個については、100 サイクル程度で短絡が生じた。
 また、充放電サイクル試験後、コインセルを分解して負極を取り出し、その負極
 10 について走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察とエネルギー分散 X 線分析 (E D
 X) を行ったところ、300 サイクル以上の寿命を示した電池の負極についてはリ
 チウム金属のデンドライト成長は見られず、負極面に固体電解質膜が保持されてい
 ることが確認されたが、短絡を生じた負極については局所的デンドライト成長が起
 こり、その成長が正極まで至っていることが確認された。

産業上の利用可能性

以上述べたように、この発明によれば、負極部材の基材を電気的絶縁体や金属基材上に電気的絶縁体層を設けた部材で形成し、その上にリチウム金属膜と固体電解質膜を設けるので、リチウム金属と有機電解液が反応して起こるデンドライト成長が抑制され、また、局所的なデンドライト成長が仮に生じてもその部位のリチウム金属の消耗により電子の供給が自動的にストップし、これにより、デンドライト成長に起因した短絡が無くなり、エネルギー密度が高くて充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池が得られる。

請求の範囲

1. 基材上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材において、基材が電気的絶縁体であることを特徴とするリチウム二次電池負極部材。
5
2. 金属基材上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜を形成したリチウム二次電池負極部材において、金属基材とリチウム金属膜の界面に電気的絶縁体層が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池負極部材。
3. 電気的絶縁体が有機高分子物質であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池負極部材。
10
4. 基材が、銅、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニウムの中のいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池負極部材。
5. 有機高分子物質が、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池負極部材。
15
6. 有機高分子物質が、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリカーボネートの中のいずれかであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池負極部材。
7. 請求項 1 又は 2 記載の負極部材を用いて構成されるリチウム二次電池。

1 / 1

FIG. 1

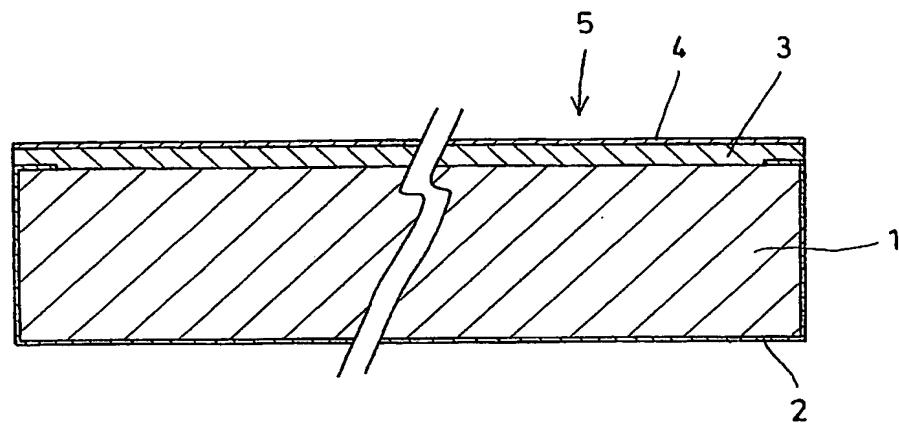
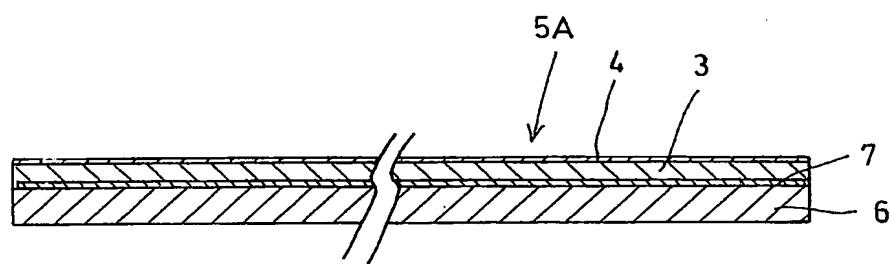


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01M4/02, H01M4/66, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01M4/02, H01M4/66, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-97564 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0031] & EP 1174936 A2 & US 2002-28383 A1	2-7 1
Y A	JP 2002-100346 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Par. Nos. [0021] to [0022], [0026] to [0033] & EP 1174934 A2 & US 2002-36131 A1	2-7 1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2004 (08.07.04)Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/007877
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-38585 B2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 August, 1986 (29.08.86), Page 1, column 1, lines 1 to 11; page 2, column 4, line 7 to page 3, column 5, line 3 (Family: none)	2-7
Y	JP 2001-307771 A (Asahi Kasei Corp.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. No. [0017] (Family: none)	5-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/007877

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01M 4/02 H01M 4/66 H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01M 4/02 H01M 4/66 H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-97564 A (住友電気工業株式会社) 2002. 04. 02, 【特許請求の範囲】，段落番号【0023】～【0031】 & EP 1174936 A2&US 2002-28383 A1	2-7 1
Y A	JP 2002-100346 A (住友電気工業株式会社) 2002. 04. 05, 段落番号【0021】～【0022】，【0026】～【0033】 & EP 1174934 A2&US 2002-36131 A1	2-7 1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

青木 千歌子

4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-38585 B2 (松下電器産業株式会社) 1986. 08. 29, 第1頁, 第1欄, 第1-11行, 及び, 第2頁, 第4欄, 第7行~ 第3頁, 第5欄, 第3行 (ファミリーなし)	2-7
Y	JP 2001-307771 A (旭化成株式会社) 2001. 11. 02, 段落番号【0017】 (ファミリーなし)	5-6